

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.11.2004

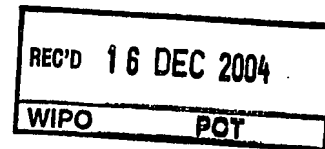
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年12月10日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-411124
[ST. 10/C]: [JP2003-411124]

出 願 人
Applicant(s): 日産化学工業株式会社

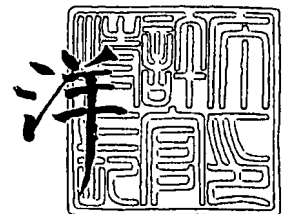


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



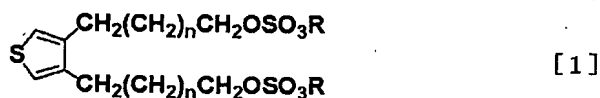
【書類名】 特許願
【整理番号】 4629000
【提出日】 平成15年12月10日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07D333/10
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 物質
 科学研究所内
 【氏名】 鈴木 秀雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000003986
 【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社
 【代表者】 藤本 修一郎
 【電話番号】 047-465-1120
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005212
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

式 [1]

【化 1】



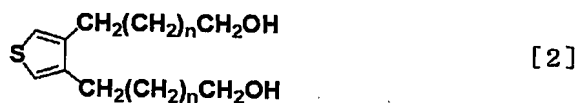
(式中、R は水素原子、アルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子を表し、n は 1 ~ 3 の整数を表す。)

で表される 3, 4-ビス (1-スルホオキシアルキル) チオフエン化合物。

【請求項 2】

式 [2]

【化 2】



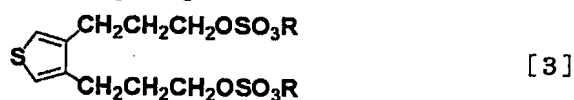
(式中、n は 1 ~ 3 の整数を表す。)

で表される 3, 4-ビス (1-ヒドロキシアルキル) チオフエン化合物。

【請求項 3】

式 [3]

【化 3】



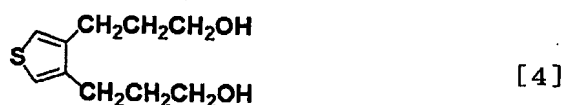
(式中、R は水素原子、アルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子を表す。)

で表される 3, 4-ビス (1-スルホオキシプロピル-3-イル) チオフエン化合物。

【請求項 4】

式 [4]

【化 4】

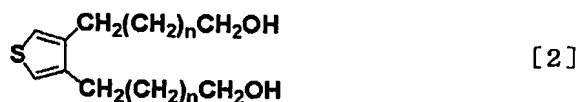


で表される 3, 4-ビス (1-ヒドロキシプロピル-3-イル) チオフエン。

【請求項 5】

式 [2]

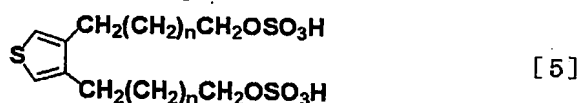
【化 5】



(式中、n は 1 ~ 3 の整数を表す。)

で表される 3, 4-ビス (1-ヒドロキシアルキル) チオフエン化合物に三酸化硫黄化合物を反応させて、式 [5]

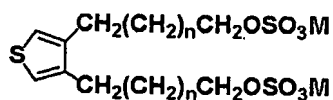
【化 6】



(式中、n は前記と同じ意味を表す。)

で表される 3, 4-ビス (1-スルホオキシアルキル) チオフエン化合物を得た後、アルカリ金属化合物又は、アルカリ土類金属化合物と反応させることを特徴とする式 [6]

【化 7】



[6]

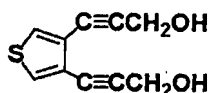
(式中、Mはアルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子を表し、nは前記と同じ意味を表す。)

で表される3, 4-ビス(1-スルホオキシアルキル)チオフエン金属塩化合物の製造法。

【請求項 6】

式 [7]

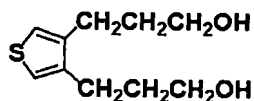
【化 8】



[7]

で表される3-[4-(3-ヒドロキープロパ-1-イニル)-チオフエン-3-イル]-プロパ-2-イン-1-オールを還元することを特徴とする、式 [4]

【化 9】



[4]

で表される3, 4-ビス(1-ヒドロキープロピル-3-イル)チオフエンの製造法。

【請求項 7】

アルカリ金属原子がナトリウム又はカリウムであることを特徴とする請求項1、3及び5記載のスルホオキシアルキルチオフエン化合物類及びその製造法。

【請求項 8】

三酸化硫黄化合物が、三酸化硫黄、三酸化硫黄・1, 4-ジオキサン錯体、三酸化硫黄・DMF (N, N-ジメチルホルムアミド) 錯体又は三酸化硫黄・ピリジン錯体であることを特徴とする請求項5記載のスルホオキシアルキルチオフエン化合物類の製造法。

【書類名】明細書

【発明の名称】スルホオキシアルキルチオフエン化合物及びその製造法

【技術分野】

【0001】

本発明は、 π 共役系導電性高分子材料のモノマーに関する。

【背景技術】

【0002】

従来よりスルホン酸基を有する π 共役系導電性高分子は多数知られているが、例えば自己ドーブ可能なポリチオフエンは一般に電子ビームリソグラフィーなどに応用されている（非特許文献1及び非特許文献2参照。）。また、帯電防止用途等に用いられる水溶性自己ドーブ型ポリチオフエンとしては、ポリ(3-チオフエン- β -ブタンスルホネート)、ポリ(3-チオフエン- β -エタンスルホネート)が知られている（非特許文献1及び非特許文献3参照。）。

【0003】

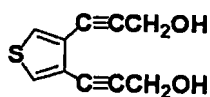
しかし、本発明のスルホオキシアルキルチオフエン化合物類は未だ報告がない。

【0004】

なお、ヒドロキシアルキルチオフエン化合物としては、式[7]

【0005】

【化1】



[7]

【0006】

で表される3-[4-(3-ヒドロキシプロパー1-イニル)-チオフエン-3-イル]-プロパー2-イン-1-オール(3,4HTPO)が知られている（特許文献1参照。）。

【特許文献1】国際公開第01/19809号パンフレット（第21頁、第27頁及び第41-42頁）

【非特許文献1】「シンセティック・メタルズ (Synth. Met.)」、(オランダ)、エルゼビア・セコイア、1989年、第30巻、p. 305-319

【非特許文献2】「ハンドブック・オブ・コンダクティング・ポリマー (Handbook of Conducting Polymers)」、第二版 改訂・増補、(米国)、マーセル・デッカーズ・インク、1998年、p. 930

【非特許文献3】「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ (J. Amer. Chem. Soc.)」、(米国)、米国化学会、1987年、第109巻、p. 1858-1859

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、酸化重合できる π 共役系導電性高分子モノマーを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

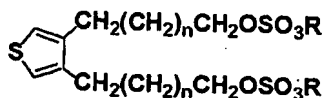
本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を行った。

【0009】

即ち、本発明の第一観点は、式[1]

【0010】

【化2】



[1]

【0011】

(式中、Rは水素原子、アルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子を表し、nは1～3の整数を表す。)

で表される3, 4-ビス(1-スルホオキシアルキル)チオフエン化合物である。

【0012】

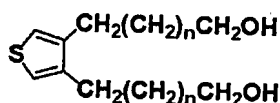
ここでは、式[1]において、nは1～3の整数を表す該化合物が挙げられる。より具体的には、式[1]において、nは1である該化合物が挙げられる。

【0013】

本発明の第二観点は、式[2]

【0014】

【化3】



[2]

【0015】

(式中、nは1～3の整数を表す。)

で表される3, 4-ビス(1-ヒドロキシアルキル)チオフエン化合物である。

【0016】

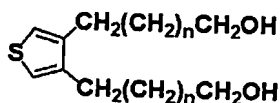
ここでは、式[2]において、nは1～3の整数を表すの該化合物が挙げられる。より具体的には、式[2]において、nは1である該化合物が挙げられる。

【0017】

本発明の第三観点は、式[2]

【0018】

【化4】



[2]

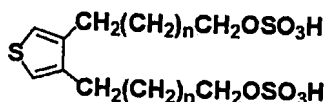
【0019】

(式中、nは1～3の整数を表す。)

で表される3, 4-ビス(1-ヒドロキシアルキル)チオフエン化合物に三酸化硫黄化合物を反応させて、式[5]

【0020】

【化5】



[5]

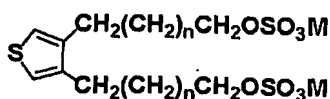
【0021】

(式中、nは1～3の整数を表す。)

で表される3, 4-ビス(1-スルホオキシアルキル)チオフエン化合物を得た後、アルカリ金属化合物又は、アルカリ土類金属化合物と反応させることを特徴とする式[6]

【0022】

【化6】



[6]

【0023】

(式中、Mはアルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子を表し、nは1～3の整数を表す。)
で表される3, 4-ビス(1-スルホオキシアルキル)チオフェン金属塩化合物の製造法である。

【0024】

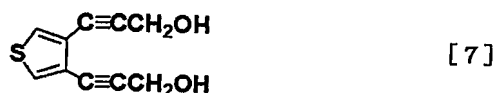
ここでは、式[2] [5] [6]において、nは1～3の整数を表す該化合物の製造法が挙げられる。より具体的には式[2] [5] [6]において、nは1であるの該化合物の製造法が挙げられる。

【0025】

及び、本発明の第四観点は、式[7]

【0026】

【化7】

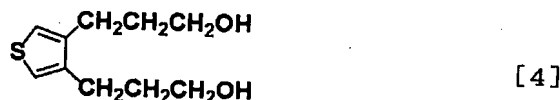


【0027】

で表される3-[4-(3-ヒドロキシプロパー1-イニル)-チオフェン-3-イル]-プロパー2-イン-1-オール(3, 4HTPOと略記する。)を還元することを特徴とする、式[4]

【0028】

【化8】



【0029】

で表される3, 4-ビス(1-ヒドロキシプロピル-3-イル)チオフェン(3, 4BHTと略記する。)の製造法である。

【発明の効果】

【0030】

本発明により、酸化重合できる有用なπ共役系導電性高分子モノマーを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0032】

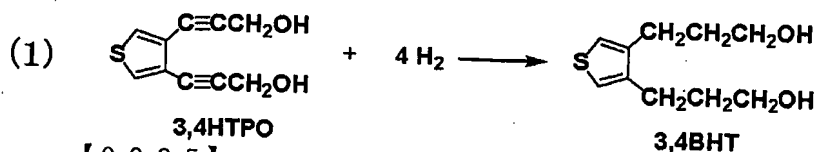
前記式[1] [2] [5] [6]に於いて、nが1の場合について説明する。

【0033】

本発明化合物の製造法は、前述した様に次の3つの反応スキームで表される。

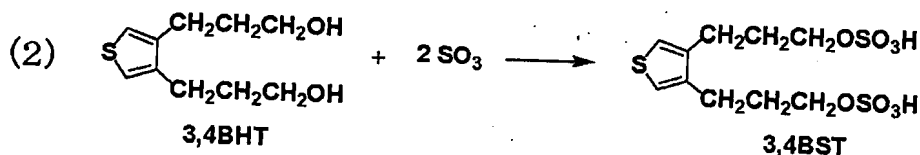
【0034】

【化9】



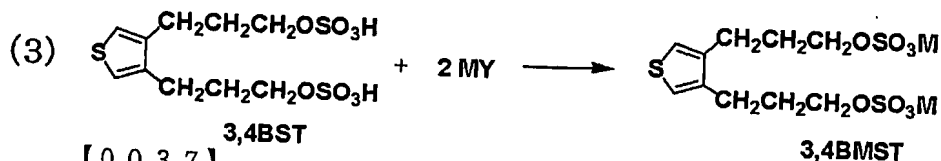
【0035】

【化10】



【0036】

【化11】



【0037】

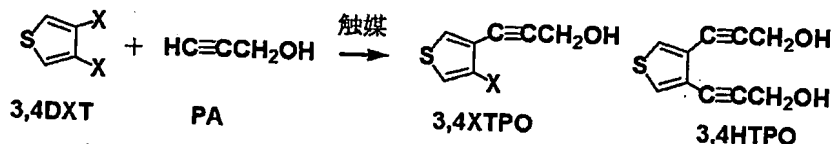
(上記3式中、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表し、Yは残基を表す。)
以下順にスキーム(1)から述べる。

【0038】

先ず原料である3,4HTPOの製造法は、国際公開第01/19809号パンフレットに記載された以下の反応スキームで表される。

【0039】

【化12】



【0040】

(式中、Xは前記と同じ意味を表す。)

原料の3,4-ジハロゲノチオフエン(3,4DXT)としては、3,4-ジフルオロチオフエン、3,4-ジクロロチオフエン、3,4-ジブロモチオフエン及び3,4-ジヨードチオフエン等が挙げられ、反応性や経済性から3,4-ジブロモチオフエンが好ましい。

【0041】

もう一方の原料は、プロパルギルアルコールであり、これらは市販品をそのまま使用することができる。

【0042】

触媒としては、 $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ (2+1mol%) 及び CuI (3+1.5mol%) と溶媒としてn-プロピルアミンを使用し加熱還流した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより3,4HTPOが得られる。

【0043】

尚、国際公開第01/19809号パンフレットには、その中間体の3,4XTPOの記載はなかったが、本発明者は前記反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより3,4HTPOの他に3-(4-ハロゲノチオフエン-3-イル)-プロパー-2-イン-1-オール(3,4XTPO)を単離・構造解析し確認した。

【0044】

第1工程の3,4HTPO化合物(前記式[7])の3,4BHT化合物(前記式[4])への還元反応は、三重結合を単結合に変換する種々の一般的還元法が適用できる。

【0045】

例えば、(1) 金属および金属塩による還元、(2) 金属水素化物による還元、(3) 金属水素錯化合物による還元、(4) ジボランおよび置換ボランによる還元、(5) ヒドラジンによる還元、(6) ジイミド還元、(7) リン化合物による還元、(8) 電解還元

及び(9)接触還元等を挙げることができる。

【0046】

これらの中で、最も実用的方法は接触還元方法である。本発明で採用できる接触還元法は以下の通りである。触媒金属としては、周期律表第8族のパラジウム、ルテニウム、ロジウム、白金、ニッケル、コバルト及び鉄、又は第1族の銅等が使用できる。これらの金属は単独で、又は他の元素と複合させた多元系で使用される。それらの使用形態は、各金属単身、ラネー型触媒、ケイソウ土、アルミナ、ゼオライト、炭素及びその他の担体に担持させた触媒及び錯体触媒等が挙げられる。

【0047】

具体的には、パラジウム-炭素、ルテニウム-炭素、ロジウム-炭素、白金-炭素、パラジウム-アルミナ、ルテニウム-アルミナ、ロジウム-アルミナ、白金-アルミナ、還元ニッケル、還元コバルト、ラネーニッケル、ラネーコバルト、ラネー銅、酸化銅、銅クロマト、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、クロロヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム及びヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)イリジウム等が挙げられる。これらの中で特に好ましいものはパラジウム-炭素及びルテニウム-炭素等である。

【0048】

触媒の使用量は、5%金属担持触媒として基質に対し0.1~30質量%が、特に、0.5~20質量%が好ましい。溶媒は、メタノール、エタノール及びプロパノール等に代表されるアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフラン及びジメトキシエタン等に代表されるエーテル類及び酢酸エチル及び酢酸プロピル等に代表されるエステル類等が使用できる。

【0049】

その使用量は、原料に対し1~50質量倍の範囲が、特に、3~10質量倍の範囲が好ましい。水素圧は常圧から10MPa(100kg/cm²)の範囲が、特に、常圧から5MPa(50kg/cm²)の範囲が好ましい。反応温度は、0~180℃の範囲が、特に、10~150℃の範囲が好ましい。

【0050】

反応は、水素吸収量によって追跡することができ、理論水素量の吸収後サンプリングしガスクロマトグラフィーで分析し確認することができる。本反応は、回分式でも連続反応でも可能である。反応後は、濾過により触媒を除き、濃縮後、再結晶法又はカラムクロマトグラフィー法で精製することができる。

次に、3,4BHTのスルホン酸エステルである3,4BSTへのスルホン化剤としては、三酸化硫黄(SO₃)化合物が用いられる。その形態としては、三酸化硫黄単身(そのもの)の他に、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、1,4-ジオキサン及びピリジン等との錯体も用いることができる。その使用量は、原料のヒドロキシ基に対し1~1.5モル当量が好ましい。

【0051】

溶媒としては、例えばN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチルピロリドン(NMP)及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI)等のアミド化合物、テトラヒドロフラン(THF)、1,2-ジメトキシエタン及び1,4-ジオキサン等のエーテル化合物類が挙げられる。特に、DMFやDMAcが好ましい。その使用量は、基質に対して1~10質量倍が好ましく、特に2~5質量倍が好ましい。

【0052】

反応温度は、0~150℃で可能であるが、特に10~100℃が好ましい。

【0053】

反応時間は、液体クロマトグラフィー等の反応液の分析結果から決定することができ、通常1~5時間で終了する。

【0054】

反応終了後は、濃縮により溶媒を留去後、残査にアセトンを加えて加温してから室温静置すると結晶が析出する。これを濾取し、乾燥すると目的の3, 4-ビス(1-スルホオキシプロピル)チオフェン(3, 4BST)が得られる。

【0055】

次にスキーム(3)の3, 4BSTと金属化合物の反応によるスルホオキシプロピルチオフェン金属塩化合物の製造法について述べる。

【0056】

金属化合物としては、周期律表のアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を表し、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム等の水酸化物、炭酸塩及び有機酸塩等が挙げられる。

【0057】

具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、ギ酸マグネシウム、ギ酸カルシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム及び酢酸カルシウム等が挙げられる。

【0058】

これらの中で特に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム及び炭酸水素カリウム等が好ましい。

【0059】

これらの使用量は、基質のスルホン基に対して1~2モル当量が好ましく、特に、1~1.5モル当量が好ましい。

【0060】

溶媒としては、基質と金属化合物を溶解する水の他に、例えばN, N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチルピロリドン及び1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI)等のイミド化合物を単独又は水との混合溶媒として使用できる。その使用量は、基質に対して1~10質量倍が好ましく、特に2~5質量倍が好ましい。

【0061】

反応温度は、-20~50℃で可能であるが、特に0~40℃が好ましい。

【0062】

反応時間は、液体クロマトグラフィー等の反応液の分析結果から決定することができ、通常0.5~5時間で終了させることができる。

【0063】

反応終了後は、濃縮により溶媒を留去後、残査にメタノールを加えて抽出し過剰金属化合物を除いた後濃縮し、その残査にエタノールを加えて晶析させると3, 4-ビス(1-スルホオキシアルキル)チオフェン金属塩化合物(金属がナトリウムの場合は、3, 4BST)が得られる。

【0064】

尚、スキーム(2)のスルホン化反応液をそのままスキーム(3)の金属塩化反応に供することもできる。

【0065】

以上述べた本発明の反応及び精製は、回分式でも連続式でも可能である。

【0066】

又、反応は常圧でも加圧でも行うことができる。

【実施例】

【0067】

以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるもの

ではない。

【0068】

尚、実施例で用いた分析法は以下の通りである。

【0069】

[1] [ガスクロマトグラフィー (GC)]

機種: Shimadzu GC-17A, Column: キャピラリカラム CBP1-W25-100 (25 m x 0.53 mm ϕ x 1 μ m), カラム温度: 100℃ (保持 2 min.) - 8℃/min. (昇温速度) - 290℃ (保持 10 min.), 注入口温度: 290℃, 検出器温度: 290℃, キャリアガス: ヘリウム, 検出法: FID 法.

[2] [質量分析 (MASS)]

機種: LX-1000 (JEOL Ltd.), 検出法: FAB 法.

[3] [^1H NMR]

機種: INOVA500 (VARIAN Corp.), 測定溶媒: CDCl_3

標準物質: tetramethylsilane (TMS).

[4] [^{13}C NMR]

機種: INOVA500 (VARIAN Corp.), 測定溶媒: CDCl_3

標準物質: CDCl_3 (δ : 77.1 ppm).

[5] [融点 (mp)]

測定機器: MP-J 3 (ヤナコ機器開発研究所製)

[6] [液体クロマトグラフィー (LC)]

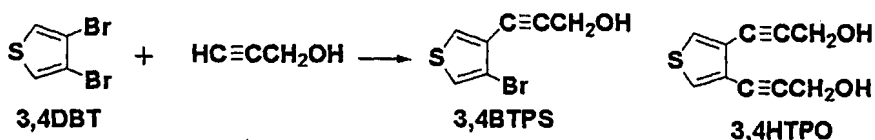
機種: Shimadzu LC-10A, Column: YMC-Pack ODS-AM (S-5 μ m, 120A, AM-303, AM12S0 5-2546WT) (250 mm x 4.6 mm ϕ), カラム温度: 40℃, 検出器波長: UV 230 nm, 溶離液: $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}=1/2$, 流速: 0.5 ml/min.

【0070】

参考例 1

【0071】

【化 13】



【0072】

300 mL 四つ口反応フラスコに 3,4-ジブromoチオフェン (3,4DBT) 25.0 g (103 mmol) と n-プロピルアミン 100 g を仕込み 25℃ で攪拌中に、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 2.38 g (2.06 mmol) 及び沃化銅 0.588 g (3.09 mmol) を添加してから、プロパルギルアルコール 17.3 g (309 mmol) を 10 分かけて滴下した。そのまま 25℃ で 1 時間攪拌してから更に 70℃ の油浴 (内温 54℃) で 7 時間攪拌した。続いてテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 1.19 g (1.03 mmol) 及び沃化銅 0.29 g (1.10 mmol) を添加してから、プロパルギルアルコール 8.7 g (155 mmol) を滴下した。再び、70℃ の油浴 (内温 57℃) で 20 時間攪拌した。反応終了後、濃縮しその残渣を酢酸エチルと水に溶解させ、不溶分をセライト濾過で除去した後分液して得られた有機層を濃縮すると油状物 37.5 g が得られた。この油状物をガスクロマトグラフィーで分析の結果、新たなピーク A が 40.8 面積% と新たなピーク B が 23.3 面積% として出現した。これをシリカゲル 140 g を用いたカラムクロマトグラフィー (溶離液/酢酸エチル: n-ヘプタン = 1:9 ~ 1:5) で精製すると留分 1 の油状物 16.0 g (純度 70.6%) (収率 57%) と留分 2 の油状物 4.56 g (純度 76.5%) (収率 23.7%) が得られた。

【0073】

更に、留分 1 の油状物 16.0 g (純度 70.6%) をシリカゲル 140 g を用いたカ

ラムクロマトグラフィー（溶離液／酢酸エチル：n-ヘプタン＝1：9～1：5）で再精製すると留分6の油状物10.3g（純度93.0%）（回収率84.7%）が得られた。この油状物は、下記の分析結果から3-（4-プロモ-チオフェン-3-イル）-プロパー-2-イン-1-オール（3,4BTPO）であることを確認した。

【0074】

[3,4BTPO]

^1H NMR(CDCl_3 , δ ppm) : 4.43(s, 2H), 7.13(d, $J=3.36\text{Hz}$, 1H), 7.36(d, $J=3.67\text{Hz}$, 1H).

^{13}C NMR(CDCl_3 , δ ppm) : 51.2564, 78.5646, 90.6355, 113.3275, 123.8113, 122.9033, 127.1915.

【0075】

一方、留分2の油状物4.56g（純度76.5%）をシリカゲル40gを用いてラムクロマトグラフィー（溶離液／酢酸エチル：n-ヘプタン＝1：9～1：5）で再精製すると留分1の油状物1.0g（純度90.6%）が得られた。

【0076】

この油状物は、下記の分析結果から3-[4-(3-ヒドロキシプロパー-1-イニル)-チオフェン-3-イル]-プロパー-2-イン-1-オール（3,4HTPO）であることを確認した。

【0077】

[3,4HTPO]

MASS(FAB $^+$, m/e(%)) : 191([M-H] $^+$, 3), 174(29), 146(62), 102(100).

^1H NMR(CDCl_3 , δ ppm) : 4.45(s, 4H), 7.31(s, 2H).

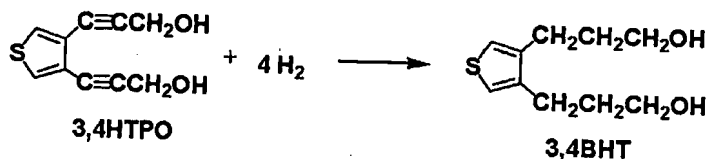
^{13}C NMR(CDCl_3 , δ ppm) : 50.9736(2C), 78.9914(2C), 89.8720(2C), 124.0855(2C), 128.3813(2C).

【0078】

実施例1

【0079】

【化14】



【0080】

100mLハステロイ製オートクレープに、3,4HTPO 19.2g (0.10mol)、5% Pd/C (50.7%含水品) 1.95g (5質量%)、及びエタノール100gを仕込んだ後、窒素置換後水素初圧5MPaで攪拌を開始しながら昇温し、120℃で6時間反応させた。室温まで冷却してから、濾過により触媒を除去してから濃縮・乾燥させると、ガスクロマトグラフィー分析で原料と異なるほぼ単一成分の結晶（室温で固化）20.0g (0.10mol)（収率100%）が得られた。

この結晶の構造は、下記の分析結果から3,4-ビス（1-ヒドロキシプロピル-3-イル）チオフェン（3,4BHT）であることを確認した。

【0081】

MASS(EI $^+$, m/e(%)) : 200(M $^+$, 19), 182(14), 156(40), 111(100).

^1H NMR($\text{DMSO}-d_6$, δ ppm) : 1.69-1.75(m, 4H), 2.51(t, $J=7.84\text{Hz}$, 4H), 3.42-3.48(m, 4H), 4.51(t, $J=5.00\text{Hz}$, 2H), 7.05(s, 2H).

^{13}C NMR($\text{DMSO}-d_6$, δ ppm) : 24.6925, 32.5363, 60.3863, 120.2828, 141.3420 (各2本分).

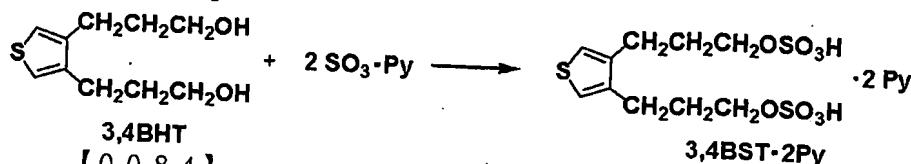
mp. (°C) : 45-46.

【0082】

実施例 2

【0083】

【化15】



【0084】

50 mL ガラス製四つ口反応フラスコに3, 4-ビス (1-ヒドロキシプロピル-3-イール) チオフェン (3, 4BHT) 2.00 g (10.0 mmol) とN, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 10 g を仕込み、攪拌しながら10℃で三酸化硫黄・ピリジン錯体 3.18 g (20.0 mmol) を分割添加した。次第に20℃に戻してから、1時間攪拌した後、LC分析すると原料3, 4BHTが消失し、新たなピークが出現した。次に減圧濃縮後、アセトンを加えて加温後、15℃で一夜静置するとガム状固形物が析出していた。この固形物を濾取し乾燥することにより、ガム状物 5.01 g を得た。この生成物は下記の結果から3, 4-ビス (1-スルホキシプロピル-3-イール) チオフェン・ニピリジン塩 (3, 4BST·2Py) であることを確認した。

【0085】

MASS (FAB⁻, m/e(%)) : 359 (M⁻, 19), 279 (100), 97 (53).

¹H NMR (DMSO-d₆, δ ppm) : 1.78 (dt, J₁=6.57 Hz, J₂=14.21 Hz, 4H), 2.51 (t, J=7.63 Hz, 4H), 3.78 (t, J=6.42 Hz, 4H), 7.06 (s, 2H), 8.10 (dd, J₁=6.45 Hz, J₂=7.67 Hz, 4H), 8.62-8.66 (m, 2H), 8.94 (d, J=5.19 Hz, 4H).

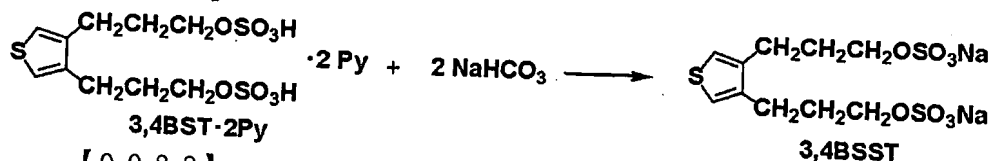
¹³C NMR (DMSO-d₆, δ ppm) : 24.5297, 29.0696, 120.6464, 127.3915, 140.7594, 142.0642 (以上各2本分), 146.6423.

【0086】

実施例 3

【0087】

【化16】



【0088】

50 mL ガラス製四つ口反応フラスコに3, 4-ビス (1-スルホキシプロピル-3-イール) チオフェン・ニピリジン塩 (3, 4BST·2Py) 3.60 g (6.95 mmol) とN, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 18 g を仕込み、20℃で攪拌下に重曹 2.02 g (24.0 mmol) を添加した後、30分攪拌継続した。次に、減圧濃縮すると残渣が得られた。この残渣にメタノール 50 g を加え50℃に加温すると固形物が析出したので、これを氷冷してからセライト濾過した。濾液を濃縮乾燥すると固形物 6.7 g が得られた。この粗物にメタノールを加えて再溶解した後、濃縮してゲル状になったところで、エタノール 20 g を加えて50℃に加温後、氷冷してから濾過・エタノール洗浄し、更に乾燥するとLC分析で単一ピークの白色結晶 2.29 g (収率 82.2%) が得られた。この結晶は、下記の結果から3, 4-ビス (1-ナトリウムスルホキシプロピル-3-イール) チオフェン (3, 4BSST) であることを確認した。

【0089】

MASS (FAB⁻, m/e(%)) : 403 ([M-H]⁻, 3), 381 (100), 359 (9), 279 (25), 97 (53).

¹H NMR (DMSO-d₆, δ ppm) : 1.79 (t, J=7.64 Hz, 4H), 2.48-2.51 (m, 4H), 3.75 (t, J=6.5 Hz, 4H), 7.09 (s, 2H).

¹³C NMR (DMSO-d₆, δ ppm) : 24.5069, 29.0774, 65.1374, 120.6161, 140.7825 (以上各2本分).

mp. (°C) : 215-216.

【0090】

本発明により、酸化重合できる有用な π 共役系導電性高分子モノマーを提供することが出来る。

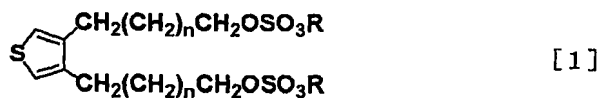
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スルホン酸基を有する π 共役系導電性高分子は多数知られている。例えば自己ドーブ可能なポリチオフェンは、一般に電子ビームリソグラフィーなどに応用されている。ここでは、酸化重合できる π 共役系導電性高分子モノマーを提供する。

【解決手段】 式 [1]

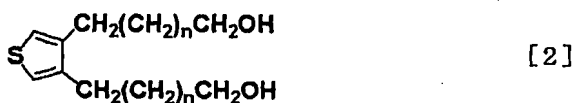
【化 1】



(式中、R は水素原子、アルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子を表し、n は 1 ~ 3 の整数を表す。)

で表される 3, 4-ビス (1-スルホオキシアルキル) チオフェン化合物、及び式 [2]

【化 2】



(式中、n は、前記と同じ。)

で表される 3, 4-ビス (1-ヒドロキシアルキル) チオフェン化合物、並びにそれらの製造法による。

【選択図】 なし

特願2003-411124

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000003986]

1. 変更年月日
[変更理由]

1990年 8月29日
新規登録

住所
氏名

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
日産化学工業株式会社